

53074

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

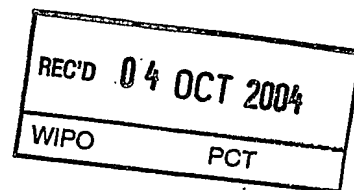
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



PCT/EP200 4 / 0 1 0 4 9 1

18 SEP 2004



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

 **Aktenzeichen:**

103 53 557.8

Anmeldetag:

14. November 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Behandlung von faserigen Substraten

IPC:

C 08 F, C 14 C

 **Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

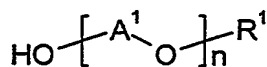
Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von faserigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man sie behandelt mit

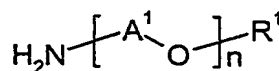
- 5 (a) mindestens einem Oligomer von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken mit einem mittleren Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol,
 (b) mindestens einem Emulgator, der erhältlich ist durch Copolymerisation von
 (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,
 10 (B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol aufweist,
 (C) mindestens einem α-Olefin mit bis zu 16 C-Atomen, und
 (D) optional mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomer,

und optional Umsetzung mit

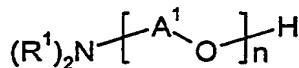
(E) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a, I b, I c oder I d.



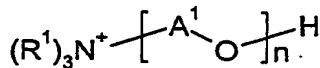
I a



I b



I c



I d

und gegebenenfalls anschließendes Kontaktieren mit Wasser,

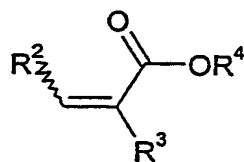
wobei in den Formeln I a bis I d die Variablen wie folgt definiert sind:

- 25 A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden
 R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung von Oligomer (B) von verzweigtem C₄-C₁₀-Olefin ausgeht.

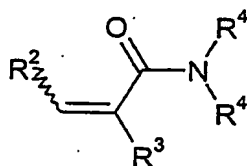
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung von Emulgator (b) von Oligomeren ausgeht, die unter Verwendung von verzweigtem C₄-C₁₀-Olefin hergestellt wurden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Oligomer (a) um Polyisobuten handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Oligomeren (B) um Polyisobuten handelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gewichtsverhältnis (a) zu (b) im Bereich von 1 zu 1 bis 100 zu 1 wählt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man in (b) die Comonomere wie folgt wählt:
(A) im Bereich von 5 bis 60 mol-%,
(B) im Bereich von 1 bis 95 mol-%,
(C) im Bereich von 1 bis 60 mol-%,
(D) im Bereich von 0 bis 70 mol-%, jeweils bezogen auf Copolymerisat, wobei die Summe aus (A), (B), (C) und (D) 100 mol-% ergibt, und
(E) im Bereich von 0 bis 50 mol-%, bezogen auf alle Carboxylgruppen von Copolymerisat.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man es in wässriger Flotte durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass (D) gewählt wird aus ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel II



II

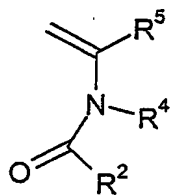
Carbonsäureamiden der Formel III,



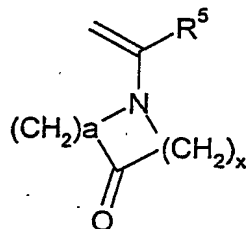
III

nicht-cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV a oder cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV b

3



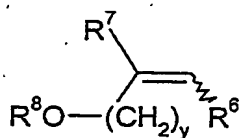
IV a



IV b

5

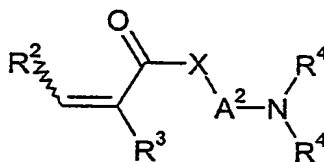
C₁-C₂₀-Alkyl-Vinylethern,
N-Vinyl-Derivaten von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen,
α,β-ungesättigten Nitrilen,
alkoxylierten ungesättigten Ethern der allgemeinen Formel V



V

10

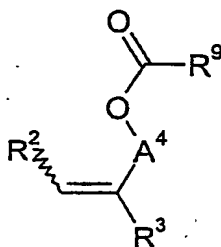
Estern oder Amiden der allgemeinen Formel VI



VI

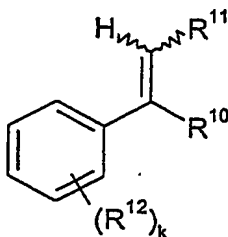
15

ungesättigten Estern der allgemeinen Formel VII



VII

vinylaromatischen Verbindungen der Formel VIII



VIII

20

Phosphat-, Phosphonat-, Sulfat- und Sulfonatgruppen-haltige Comonomere,

α -Olefine mit 18 bis 40 C-Atomen,

5

wobei in den allgemeinen Formeln die Variablen wie folgt definiert sind:

R^2, R^3 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_5 -Alkyl und $COOR^4$,

10

R^4 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff oder C_1 - C_{22} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt,

R^5 Wasserstoff oder Methyl,

x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6,

y eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1,

a eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6,

15

R^6, R^7 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkyl,

X Sauerstoff oder $N-R^4$

R^8 $[A^3-O]_n-R^4$,

20

R^9 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkyl,

R^{10}, R^{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R^{12} ausgewählt aus Methyl und Ethyl,

k eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 2,

A^2, A^3 C_2 - C_{20} -Alkylen

25

A^4 C_1 - C_{20} -Alkylen oder eine Einfachbindung
und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

30

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass faserige Substrate gewählt werden aus Leder, Textil, Papier, Pappe, Kunstleder, Alcantara oder Lefa.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Leder auf Basis von wet-white handelt.

35

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Comonomer (C) gewählt wird aus Isobuten, Diisobuten und 1-Dodecen.

13. Faserige Substrate, behandelt nach einem Verfahren nach Anspruch 1 bis 12.

40

14. Faserige Substrate nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Substraten um Leder handelt.

15. Leder nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Leder auf Basis von wet-white handelt.

16. Verwendung von faserigen Substraten nach einem der Ansprüche 13 bis 15 zur Herstellung von Bekleidungsstücken oder Möbeln oder Autoteilen.

17. Hilfsmittel, enthaltend

(a) mindestens ein Oligomer von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken mit einem mittleren Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol,

(b) mindestens einen Emulgator, der erhältlich ist durch Copolymerisation von

(A) mindestens einem ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,

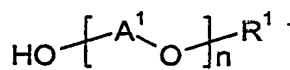
(B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol aufweist,

(C) mindestens einem α-Olefin mit bis zu 16 C-Atomen, und

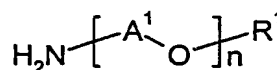
(D) optional mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomer,

und optional Umsetzung mit

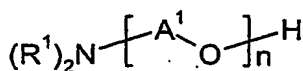
(E) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a, I b, I c oder I d



I a



I b



I c



I d

und gegebenenfalls anschließendes Kontaktieren mit Wasser,

wobei in den Formeln I a bis I d die Variablen wie folgt definiert sind:

A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden

R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,

n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

18. Hilfsmittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass Comonomer (C) gewählt wird aus Isobuten, Diisobuten und 1-Dodecen.

19. Copolymeriat, erhältlich durch Copolymerisation von

(A) mindestens einem ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,

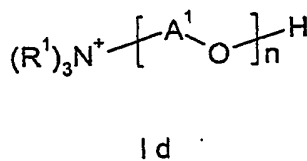
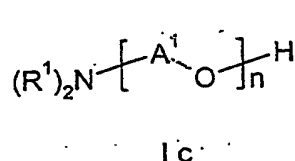
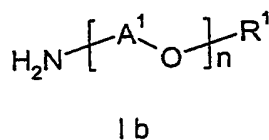
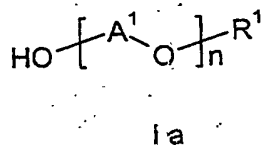
(B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol aufweist,

(C) mindestens einem α-Olefin mit bis zu 16 C-Atomen, und

(D) optional mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomer,

und optional Umsetzung mit

(E) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a, I b, I c oder I d



und gegebenenfalls anschließendes Kontaktieren mit Wasser,

wobei in den Formeln I a bis I d die Variablen wie folgt definiert sind:

A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden

R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,

n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

20. Copolymerisat nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass Comonomer (C) gewählt wird aus Isobuten, Diisobuten und 1-Dodecen.

21. Wässrige Dispersionen von Copolymerisaten nach einem der Ansprüche 19 und 20.

22. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich

(a) mindestens ein Oligomer von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken mit einem mittleren Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol

enthalten.

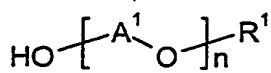
Verfahren zur Behandlung von faserigen Substraten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von faserigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man sie behandelt mit

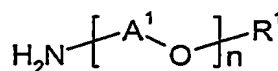
- 5 (a) mindestens einem Oligomer von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken mit einem mittleren Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol,
 (b) mindestens einem Emulgator, der erhältlich ist durch Copolymerisation von
 (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,
 10 (B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol aufweist,
 (C) mindestens einem α-Olefin mit bis zu 16 C-Atomen, und
 (D) optional mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomer,

und optional Umsetzung mit

- (E) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a, I b, I c oder I d



I a



I b



I c



I d

und gegebenenfalls anschließendes Kontaktieren mit Wasser,

wobei in den Formeln I a bis I d die Variablen wie folgt definiert sind:

- 25 A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden
 R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

30 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Hilfsmittel zur Behandlung von faserigen Substraten. weiterhin betrifft die vorliegenden Erfindung faserige Substrate, hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Copolymerisate, die sich besonders zur Herstellung von erfindungsgemäßen Hilfsmitteln eignen.

In der Herstellung von Leder spielt die Hydrophobierung eine wichtige Rolle. Zum Schutz des Leders bzw. eines Lederartikels gegen Feuchtigkeit und Schmutz. Auch weitere Gebrauchseigenschaften des Leders wie beispielsweise der Griff werden durch
5 Art und Weise der Hydrophobierung beeinflusst. Aber auch bei anderen faserigen Substraten wie beispielsweise Textil, Papier, Pappe, Kunstleder spielt die Hydrophobierung eine wichtige Rolle.

Aus WO 95/07944 sind Copolymerisate von 20 bis 60 mol-% monoethylenisch ungesättigten C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden mit 10 bis 70 mol-% mindestens eines Oligomers des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins, beispielsweise Isobuten, und 1 bis 50 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den vorstehend genannten Monomeren polymerisierbar ist wie beispielsweise Vinyl- und Alkylallylethern bekannt sowie deren Verwendung zur Herstellung
10 öllöslicher Reaktionsprodukte, die sich als Additiv für Schmierstoffe und Kraftstoffe eignen.

Aus EP-A 1 316 564 sind Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid oder Derivaten von Maleinsäureanhydrid mit Polyisobuten mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 8 bekannt. Die offenbarten Copolymerisate eignen sich beispielsweise als Dispergiermittel in Schmierstoffzusammensetzungen und als Benzinzusatz, also in nicht-wässrigen Medien.
20

Aus WO 03/23070 sind Fettungsmittel für Häute bekannt, die beispielsweise Polyisobuten mit einem Molekulargewicht von 1000 g/mol enthalten oder Produkte, die durch En-Reaktion aus Polyisobuten vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von über 1000 g/mol und geeigneten Enophilen wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid hergestellt werden (Beispiele 1 bis 3). Die offenbarten Polyisobutene sind, wenn sie mit üblichen Emulgatoren zur Behandlung von Häuten oder Leder eingesetzt werden, zu Herstellung von Leder mit einem schmalzigen Griff geeignet. Leder mit schmalzigem Griff sind für zahlreiche Anwendungen erwünscht, jedoch sind die gemäß WO 03/23070 hergestellten Leder mit schmalzigem Griff nicht über den gesamten Querschnitt gleichmäßig gefettet, sondern nur an der Oberfläche, insbesondere an der Fleischseite. Eine derartige Hydrophobierung ist beispielsweise für Schuhoberleder unerwünscht.
25
30

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Behandlung von faserigen Substraten bereit zu stellen, das einen guten Schutz gegen Feuchtigkeit bei gleichzeitig angenehmem Griff und möglichst gleichmäßig über den Querschnitt verteilter Fettung der hydrophobierten Substrate ermöglicht. Weiterhin bestand die Aufgabe, Hilfsmittel bereit zu stellen, mit denen faserige Substrate gut behandelt werden können. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Hilfsmitteln bereit zu stellen, und es bestand die Aufgabe, behandelte faserige Substrate bereit zu stellen.
35
40

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von faserigen Substraten. Unter faserigen
5 Substraten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise zu nennen:

- 10 - Textil, worunter im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilfasern, textile Fläche-
gebilde, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwa-
ren zu verstehen sind, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie bei-
spielsweise auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen Zwe-
cken dienende textile Gebilde umfassen. Dazu gehören auch ungeformte Ge-
15 bilde wie beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden,
Garne, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie beispielsweise
Filze, Gewebe, Vliesstoffe und Watten. Erfindungsgemäß zu behandelnde Tex-
tilien können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Wolle, Flachs oder
insbesondere Baumwolle, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid und Poly-
ester,
- 20 - Papier, Pappe, Kartonagen,
- Non-Wovens, beispielsweise als Zusatz für Lack- und Bodenpolituren,
- Holz- und Holzverbundwerkstoffe wie beispielsweise Spanplatten,
- 25 - Kunstleder, Alcantara, Lefa, das sind Lederfaserwerkstoffe aus Lederabfällen,
die mit einem Binder oder Harz zu einem künstlich erzeugten Fasergefüge ver-
arbeitet worden sind,

und besonders bevorzugt

- 30 - Leder, wobei unter Leder mit Hilfe von wahlweise Chromgerbstoffen oder
Chrom-frei, beispielsweise mit mineralischen Gerbstoffen, Polymergerbstoffen,
synthetischen Gerbstoffen, vegetabilen Gerbstoffen, Harzgerbstoffen oder
Kombinationen von mindestens zwei der vorgenannten Gerbstoffe vorgegerbte
und vorzugsweise gegerbte Tierhäute oder Halbzeuge zu verstehen sind.

35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Leder um mit
Hilfe von Chromgerbstoffen gegerbte oder vorgegerbte Tierhaut (wet blue) oder Halb-
zeuge.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei
Leder um Chrom-frei gegerbte oder vorgegerbte Tierhaut oder Halbzeuge (wet white).

Erfindungsgemäß behandelt man faserige Substrate mit

- (a) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{10} -Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol aufweist, und
- 5 (b) mindestens einem Emulgator.

Als Oligomere (a) kommen Oligomere des Propylens oder unverzweigter oder vorzugsweise verzweigter C_4 - C_{10} -Olefine in Betracht, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n von bis zu 1200 g/mol aufweist. Beispielhaft seien Oligomere von Propylen, Isobuten, 1-Penten, 2-Methylbuten-1, 1-Hexen, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2,4-Dimethyl-1-hexen, Diisobuten (Gemisch aus 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten), 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1, 1-Okten, 1-Decen und 1-Dodecen genannt, ganz besonders bevorzugt sind Isobuten, Diisobuten und 1-Dodecen. Oligomere (a) weisen eine ethylenisch ungesättigte Gruppe auf, die in Form einer Vinyl-, Vinyliden- oder Alkylvinylidengruppe vorliegen kann.

Auch Co-Oligomere der vorstehend genannten Olefine untereinander oder mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf (a), Vinylaromaten wie Styrol und α -Methylstyrol, C_1 - C_4 -Alkylstyrol wie beispielsweise 2-, 3- und 4-Methylstyrol sowie 4-tert.-Butylstyrol kommen in Frage.

Besonders bevorzugte Oligomere (a) sind Oligopropylene und Oligoisobutene mit einem mittleren Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol, bevorzugt im Bereich von 300 bis 1000 g/mol, besonders bevorzugt von mindestens 400 g/mol, ganz besonders bevorzugt von mindestens 500 g/mol, beispielsweise bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen Oligomere (a) eine Polydispersität M_w/M_n im Bereich von 1,1 bis 10, bevorzugt bis 3 und besonders bevorzugt von 1,5 bis 1,8 auf.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen Oligomere (a) eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf mit einem Maximum von M_n im Bereich von 500 bis 1200 g/mol und einem lokalen Maximum von M_n im Bereich von 2000 bis 5000 g/mol.

Oligopropylene und Oligoisobutene sind als solche bekannt, Oligoisobutene sind beispielsweise durch Oligomerisierung von Isobuten in Gegenwart eines Lewis-Säure-Katalysators wie beispielsweise eines Bortrifluorid-Katalysators erhältlich, s. z.B. DE-A 27 02 604. Als Isobuten-haltige Einsatzstoffe eignen sich sowohl Isobuten selber als auch Isobuten-haltige C_4 -Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C_4 -Raffinate, C_4 -

Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern oder sog. FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalyzed Cracker), sofern betreffende C₄-Schnitte weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Typischerweise liegt die Konzentration von Isobuten in C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. Geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme sollten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm 1,3-Butadien enthalten.

Die Herstellung von weiteren Oligomeren (a) ist an sich bekannt; Vorschriften finden sich beispielsweise in WO 96/23751 und in WO 99/67347, Beispiel 3.

Erfindungsgemäß behandelt man faseriges Substrat außerdem mit mindestens einem Emulgator (b), der erhältlich ist durch vorzugsweise radikalische Copolymerisation von

(A) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid, bevorzugt Itaconsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid und ganz besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid;

(B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol aufweist, oder

(C) mindestens einem α -Olefin mit bis zu 16 C-Atomen,

und

(D) optional mindestens einem weiteren von (A) und (C) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Comonomer,

und

(E) optional Umsetzung mit mindestens eine Verbindung I a, I b, I c oder I d,

dessen Carboxylgruppen zumindest partiell verestert oder amidiert sein können, und optional Kontaktieren mit Wasser.

Als Oligomere (B) kommen Oligomere des Propylens oder unverzweigter oder vorzugsweise verzweigter C₄-C₁₀-Olefine in Betracht, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n von bis zu 1200 g/mol aufweist. Beispielhaft seien Oligomere von Propylen, Isobuten, 1-Penten, 2-Methylbuten-1, 1-Hexen, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2,4-Dimethyl-1-hexen, Diisobuten (Gemisch aus 2,4,4-Trimethyl-1-

5 penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten), 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1, 1-Okten, 1-Decen und 1-Dodecen genannt, ganz besonders bevorzugt sind Oligomere von Isobuten, Diisobuten und 1-Dodecen. Oligomere (B) weisen eine ethylenisch ungesättigte Gruppe auf, die in Form einer Vinyl-, Vinyliden- oder Alkylvinylidengruppe vorliegen kann.

10 Auch Co-Oligomere der vorstehend genannten Olefine untereinander oder mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf (B), Vinylaromaten wie Styrol und α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrol wie beispielsweise 2-, 3- und 4-Methylstyrol sowie 4-tert.-Butylstyrol kommen in Frage.

5 Besonders bevorzugte Oligomere (B) sind Oligopropylene und Oligoisobutene mit einem mittleren Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol, bevorzugt im Bereich von 300 bis 1000 g/mol, besonders bevorzugt von mindestens 400 g/mol, ganz besonders bevorzugt von mindestens 500 g/mol, beispielsweise bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC).

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen Oligomere (B) eine Polydispersität M_w/M_n im Bereich von 1,1 bis 10, bevorzugt bis 5 und besonders bevorzugt von 1,5 bis 1,8 auf.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen Oligomere (B) eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf mit einem Maximum von M_n im Bereich von 500 bis 1200 g/mol und einem lokalen Maximum von M_n im Bereich von 2000 bis 5000 g/mol.

Oligomer (B) kann gleich oder verschieden sein von Oligomer (a).

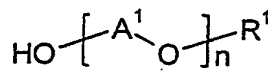
30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Oligomer (B) und Oligomer (a) gleich.

35 Als Comonomer (C) eingesetzte α -Olefine mit bis zu 16 C-Atomen sind gewählt aus Propylen, 1-Buten, Isobuten, 1-Penten, 4-Methylbut-1-en, 1-Hexen, Diisobuten (Gemisch aus 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten), 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen und 1-Hexadecen; besonders bevorzugt sind Isobuten, Diisobuten und 1-Dodecen.

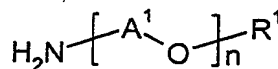
40 Man kann zur Herstellung von erfindungsgemäß eingesetztem Emulgator (b) (A), (B) und (C) miteinander copolymerisieren. Man kann auch zur Herstellung von erfindungsgemäßem Emulgator (b) (A), (B) und (C) miteinander copolymerisieren und mit (E) umsetzen oder (A), (B) und (C) und ein weiteres Comonomer (D) miteinander copoly-

merisieren, oder man kann (A) und (B) und (C) und ein weiteres Comonomer (D) miteinander copolymerisieren und mit (E) umsetzen.

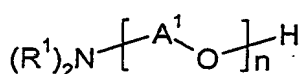
- 5 Wünscht man solchen Emulgator (b) einzusetzen, dessen Carboxylgruppen zumindest partiell verestert oder amidiert sind, so wählt man als Verbindung (E) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I a bis I d, vorzugsweise I a,



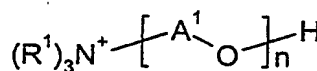
I a



I b



I c



I d

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

10

- A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, beispielsweise -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(C₂H₅)-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkylen; insbesondere -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)- und -CH₂-CH(C₂H₅)-;

15

- R¹ Phenyl,

Wasserstoff

oder vorzugsweise C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl.

20

25

- n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 200, bevorzugt 4 bis 20.

Die Gruppen A¹ können natürlich nur dann verschieden sein, wenn n eine Zahl größer 1 ist oder wenn man verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formel I a bis I d einsetzt.

30

Besondere Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel I a sind

- Methylendgruppenverschlossene Polyethylenglykole der Formel HO-(CH₂CH₂O)_m-CH₃ mit m = 1 bis 200, vorzugsweise 4 bis 100, besonders bevorzugt 4-50

- Methylendgruppenverschlossene Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht M_n von 300 bis 5000 g/mol
- 5 - Methylendgruppenverschlossene statistische Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht M_n von 300 bis 5000 g/mol
- Alkoxylierte C_2 - bis C_{30} -Alkohole, insbesondere Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate oder Guerbet-Alkoholalkoxylate, wobei die Alkoxylierung mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden kann, Beispiele sind
- 10 - C_{13} - C_{15} -Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten
- C_{13} -Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C_{12} - C_{14} -Fettalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C_{10} -Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- 15 - C_{10} -Guerbetalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C_9 - C_{11} -Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1-5 Butylenoxideinheiten;
- C_{13} - C_{15} -Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1-5 Butylenoxideinheiten;
- 20 - C_4 - C_{20} -Alkoholethoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten.

Bevorzugte Beispiele für Verbindungen der Formel I b sind Methylendgruppenverschlossene Polyethylenglykolamine der Formel $H_2N-(CH_2CH_2O)_m-CH_3$ mit $m = 1$ bis 200, vorzugsweise 4 bis 100, besonders bevorzugt 4 bis 50.

25

Wünscht man mit Verbindung I d umzusetzen, so kann man Verbindung I c mit Alkylierungsagenzien wie beispielsweise Halogeniden oder Sulfaten der Formel R^1-Y mit Y gewählt aus Cl, Br und I oder $(R^1)_2SO_4$ umsetzen. Je nach Verwendung des oder der Alkylierungsagenzien erhält man Verbindung I d mit Y, SO_4^{2-} oder $R^1-SO_4^-$ als Gegenion.

30

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man Mischungen von verschiedenen Komponenten (E), beispielsweise der Formel I a ein. Insbesondere kann man solche Mischungen an Verbindungen der Formel I a einsetzen, in denen – bezogen jeweils auf die Mischung – mindestens 95 mol-%, bevorzugt mindestens 98 mol-% bis maximal 99,8 mol-% R^1 für C_1 - C_{30} -Alkyl steht und mindestens 0,2 mol-% und maximal 5 mol-%, bevorzugt maximal 2 mol-% für Wasserstoff.

35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kontaktiert man zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Emulgator (b) die Reaktionsmischung nach der vorzugsweise radikalischen Copolymerisation und gegebenenfalls der Umsetzung mit (E) mit Wasser, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-

40

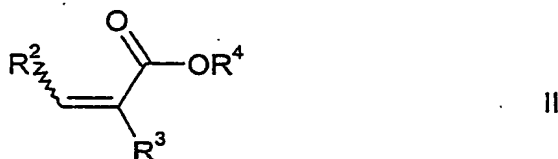
- Base enthalten kann. Beispiele für Brønsted-Säuren sind Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Beispiele für Brønsted-Base sind Alkalimetallhydroxid wie beispielsweise NaOH und KOH, Alkalimetallcarbonat wie beispielsweise Na_2CO_3 und K_2CO_3 , Alkalimetallhydrogencarbonat wie beispielsweise NaHCO_3 und KHCO_3 , Ammoniak, Amine wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Diethylamin, Ethanolamin, N,N-Diethanolamin, N,N,N-Triethanolamin, N-Methylethanolamin.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man bereits während der vorzugsweise radikalischen Copolymerisation mit Wasser kontaktieren.

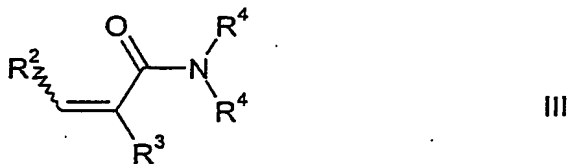
In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kontaktiert man Emulgator (b) erst während der erfindungsgemäßen Behandlung von faserigem Substrat mit Wasser.

Das oder die Monomere (D), das bzw. die man optional zur Herstellung von erfindungsgemäß verwendeten Emulgatoren (b) verwenden kann, sind von (A), (B) und (C) verschieden. Als bevorzugte Monomere (D) sind zu nennen:

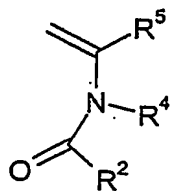
C_3 - C_8 -Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel II



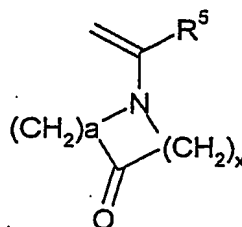
Carbonsäureamide der Formel III,



nicht-cyclische Amide der allgemeinen Formel IV a und cyclische Amide der allgemeinen Formel IV b



IV a



IV b

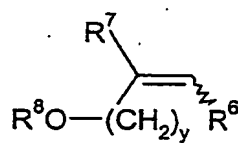
10

C₁-C₂₀-Alkyl-vinylether wie Methyl-vinylether, Ethyl-vinylether, n-Propyl-vinylether, iso-Propyl-vinylether, n-Butyl-vinylether, iso-Butyl-vinylether, 2-Ethylhexyl-vinylether oder n-Octadecyl-vinylether;

- 5 N-Vinyl-derivate von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen, bevorzugt N-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin-N-oxid, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin,

- 10 α,β -ungesättigte Nitrile wie beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril;

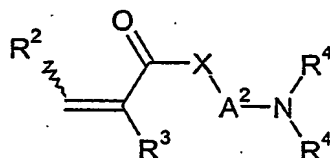
alkoxylierte ungesättigte Ether der allgemeinen Formel V,



V

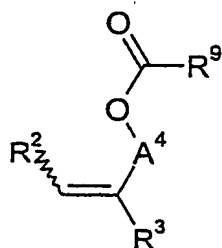
15

Ester und Amide der allgemeinen Formel VI,



VI

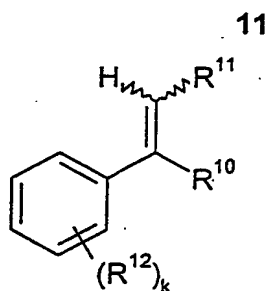
- 20 ungesättigte Ester der allgemeinen Formel VII



VII

vinylaromatischen Verbindungen der allgemeinen Formel VIII

25



Phosphat-, phosphonat-, sulfat-, und sulfonathaltige Comonomere wie beispielsweise [2-((Meth)acryloyloxy)-ethyl]-phosphat, 2-(Meth)acrylamido-2-methyl-1-propansulfon-
säure;

α -Olefine, linear oder verzweigt, mit 18 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit bis 24 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 1-Oktadecen, 1-Eicosen, α -C₂₂H₄₄, α -C₂₄H₄₈ und Gemische der vorstehend genannten α -Olefine.

Dabei sind die Variablen wie folgt definiert:

R², R³ gleich oder verschieden und gewählt aus unverzweigten oder verzweigten C₁-C₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

und insbesondere Wasserstoff;

R⁴ gleich oder verschieden und C₁-C₂₂-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Eicosyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

oder besonders bevorzugt Wasserstoff;

R⁵ Wasserstoff oder Methyl,

x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5;

y eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1, vorzugsweise 1;

a eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 2;

5 R^6, R^7 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl;

X Sauerstoff oder $N-R^4$;

10 R^8 $[A^3-O]_n-R^4$,

5 R^9 gewählt aus unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{20} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl; bevorzugt C_1 - C_{14} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl,

20

und insbesondere Wasserstoff oder Methyl;

R^{10}, R^{11} unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt sind R^{10} und R^{11} jeweils Wasserstoff;

25

R^{12} Methyl oder Ethyl;

k eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 2 bedeutet, bevorzugt gilt $k = 0$,

30

A^2, A^3 gleich oder verschieden und C_2 - C_{20} -Alkylen, beispielsweise $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkylen; insbesondere $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$ und $-(CH_2)_3-$;

35

A^4 C_1 - C_{20} -Alkylen, beispielsweise $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH(C_6H_5)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkylen; insbesondere $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$ und $-(CH_2)_3-$,
oder insbesondere eine Einfachbindung.

40 Die übrigen Variablen sind wie oben stehend definiert.

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel III sind (Meth)Acrylamide wie Acrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Octylacrylamid, N-Undecylacrylamid oder die entsprechenden Methacrylamide.

5

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel IV a sind N-Vinylcarbonsäureamide wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid oder N-Vinyl-N-methylacetamid; Beispielhaft ausgewählte Vertreter für Verbindungen der Formel IV b sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-4-piperidon und N-Vinyl-ε-caprolactam.

10

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel VI sind (Meth)acrylsäureester und -amide wie N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate oder N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide; Beispiele sind N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylacrylat, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylat, N,N-Diethylaminopropylacrylat, N,N-Diethylaminopropylmethacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylamid, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylamid, 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylamid, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylamid, 3-(N,N-Dimethylamino)propylacrylamid und 3-(N,N-Dimethylamino)propylmethacrylamid.

20

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel VII sind Vinylacetat, Allylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat oder Vinyl Laurat.

25

Beispielhaft ausgewählte vinylaromatische Verbindungen der allgemeinen Formel VIII sind α-Methylstyrol, para-Methylstyrol und insbesondere Styrol.

30

Ganz besonders bevorzugt wird als Comonomer (D) eingesetzt: Acrylsäure, 1-Octadecen, Methacrylsäure, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylamid, Vinyl-n-butylether, Vinyl-iso-butylether, Styrol, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol und 4-Vinylpyridin.

35

Die als Emulgatoren (b) eingesetzten Copolymerisate können betreffend (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) Blockcopolymerisate, alternierende Copolymerisate oder statistische Copolymerisate sein, wobei alternierende Copolymerisate bevorzugt sind.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung übt man das erfindungsgemäße Verfahren in wässriger Flotte aus.

40

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Anhydridgruppen von als Emulgator (b) eingesetztem Copolymerisat nach der Polymerisation vollständig oder partiell hydrolysiert und gegebenenfalls neutralisiert vor.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Anhydridgruppen von als Emulgator (b) eingesetztem Copolymerisat nach der Copolymerisation als Anhydridgruppen vor.

5

In einer Ausführungsform wählt man ein Gewichtsverhältnis von Oligomer (a) zu Emulgator (b) im Bereich von 1 : 1 bis 100 : 1, bevorzugt von 10:1 bis 50:1.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betragen die Molverhältnisse von in erfindungsgemäß eingesetzten Emulgatoren (b)

(A) im Bereich von 5 bis 60 mol-%, bevorzugt 10 bis 55 mol-%,

(B) im Bereich von 1 bis 95 mol-%, bevorzugt 5 bis 70 mol-%,

(C) im Bereich von 1 bis 60 mol-%, bevorzugt 10 bis 55 mol-%,

(D) 0 bis 70 mol-%, bevorzugt 1 bis 50 mol-%, jeweils bezogen auf Copolymerisat, wobei die Summe aus (A), (B), (C) und (D) 100 mol-% ergibt, und

(E) im Bereich von 0 bis 50 mol-%, bevorzugt 1 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-%, bezogen auf alle Carboxylgruppen von Copolymerisat.

5

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann man als Gerbung oder vorzugsweise als Nachgerbung ausführen, im Folgenden erfindungsgemäßes Gerbverfahren bzw. erfindungsgemäßes Nachgerbverfahren genannt. Man kann jedoch das erfindungsgemäße Verfahren als ein separates Behandlungsverfahren ausüben.

25

Das erfindungsgemäße Gerbverfahren übt man im Allgemeinen so aus, dass man erfindungsgemäße Dispersion oder erfindungsgemäßes Copolymerisat in einer Portion oder in mehreren Portionen unmittelbar vor oder aber während des Gerbens zusetzt. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren wird vorzugsweise bei einem pH-Wert von 2,5 bis 5 durchgeführt, wobei man häufig beobachtet, dass der pH-Wert während der Durchführung des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens um etwa 0,3 bis drei Einheiten ansteigt. Man kann den pH-Wert auch durch Zugabe abstumpfender Mittel um etwa 0,3 bis drei Einheiten erhöhen.

30

35

Das erfindungsgemäße Gerbverfahren führt man im Allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 45°C, bevorzugt bei 20 bis 30°C durch. Bewährt hat sich eine Dauer von 10 Minuten bis 12 Stunden, bevorzugt eine Dauer von einer bis drei Stunden. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren kann man in beliebigen gerbereiüblichen Gefäßen durchführen, beispielsweise durch Walken in Fässern oder in gedrehten Trommeln.

40

Man kann zur Ausführung des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens (a) und (b) gemeinsam oder getrennt dosieren. Vorzugsweise dosiert man (a) und (b) gemeinsam. Besonders bevorzugt dosiert man (a) und (b) in Form einer wässrigen Dispersion, wo-

bei unter Dispersionen im Folgenden wässrige Emulsionen, Suspensionen und auch klar aussehende wässrige Lösungen von (a) und (b) verstanden werden.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens setzt man (a) und (b) zusammen mit einem oder mehreren herkömmlichen Gerbstoffen ein, beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen, bevorzugt mit Syntanen, Polymergerbstoffen oder vegetabilen Gerbstoffen, wie sie beispielsweise beschrieben sind in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A15, Seite 259 bis 282 und insbesondere Seite 268 ff., 5. Auflage, (1990), Verlag Chemie Weinheim.

Man kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von Leder vorzugsweise als Verfahren zum Nachgerben von Leder unter der Verwendung von (a) und (b) durchführen. Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren geht aus von konventionell, d.h. beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen, bevorzugt mit Polymergerbstoffen, Aldehyden, Syntanen oder Harzgerbstoffen gegerbten Halbzeugen oder erfindungsgemäß unter Verwendung von (a) und (b) hergestellten Halbzeugen. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Nachgerbung lässt man erfindungsgemäß (a) und (b) auf Halbzeuge einwirken.

Man kann zur Ausführung des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens (a) und (b) gemeinsam oder getrennt dosieren. Vorzugsweise dosiert man (a) und (b) gemeinsam. Besonders bevorzugt dosiert man (a) und (b) in Form einer wässrigen Dispersion.

Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren kann man unter ansonsten gerbereiüblichen Bedingungen durchführen. Man wählt zweckmäßig einen oder mehrere, d.h. 2 bis 6 Einwirksschritte und kann zwischen den Einwirksschritten mit Wasser spülen. Die Temperatur bei den einzelnen Einwirksschritten liegt jeweils im Bereich von 5 bis 60°C, bevorzugt 20 bis 45°C.

Man kann im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-% der Summe von Oligomer (a) und Emulgator (b) dosieren, wobei Gew.-% bezogen werden auf das Spaltgewicht des erfindungsgemäß behandelten Leders bzw. der erfindungsgemäß behandelten Halbzeuge.

Natürlich kann man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens bzw. Nachgerbverfahrens während der Gerbung bzw. Nachgerbung üblicherweise verwendete Mittel zusetzen, beispielsweise Fettlicker, Polymergerbstoffe, Fettungsmittel auf Acrylat- und/oder Methacrylatbasis oder auf der Basis von Silikonen, Nachgerbstoffe auf Basis von Harz- und Vegetabilgerbstoffen, Füllstoffe, Lederfarbstoffe oder Emulgatoren oder Kombinationen aus mindestens zwei der vorgenannten Stoffe.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens kann man weitere Fettungs- und Hydrophobiermittel einsetzen.

- 5 In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens verzichtet man auf den Einsatz von weiteren Fettungs- und Hydrophobiermitteln.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verzichtet man auf den Zusatz von weiteren Hydrophobierungs- oder Fettungsmitteln auf Basis von Silikonen.

- 10 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sprüht man wässrige Dispersion von (a) und (b) auf faseriges Substrat, insbesondere Papier, Pappe, Kartonen.

- 5 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung behandelt man faserige Substrate, insbesondere Textil, mit (a) und (b) beispielsweise nach dem Ausziehverfahren.

Durch die erfindungsgemäße Behandlung wird faseriges Substrat hydrophobiert.

- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind faserige Substrate, bevorzugt Leder beispielsweise auf Basis von wet-blue und insbesondere Leder auf der Basis von wet-white, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Behandlungsverfahren. Sie weisen eine besonders gute Hydrophobierung auf, die durch eine gleichmäßige Fettung über den gesamten Querschnitt des erfindungsgemäßen faserigen Substrats
25 charakterisiert ist.

- 30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Leder, hergestellt durch das erfindungsgemäße Gerbverfahren oder das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren oder durch eine Kombination aus erfindungsgemäßigem Gerbverfahren und erfindungsgemäßen Nachgerbverfahren. Erfindungsgemäße Leder zeichnen sich durch eine insgesamt vorteilhafte Qualität aus, beispielsweise weisen sie einen besonders angenehmen Griff auf. Die erfindungsgemäßen Leder enthalten oben beschriebenes Copolymerisat besonders gut in den Mikrobereich der Elementarfasern penetriert.

- 35 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung erfindungsgemäßer faseriger Substrate, beispielsweise zur Herstellung von Autoteilen oder Verpackungen.

- 40 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Bekleidungsstücken, Möbeln oder Autoteilen. Unter Bekleidungsstücke sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Jacken, Hosen, Schuhe, insbesondere Schuhsohlen, Gürtel oder Hosenträger zu nennen. Un-

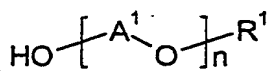
ter Möbeln sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung alle solchen Möbel zu nennen, die Bestandteile aus Leder enthalten. Beispielhaft seien Sitzmöbel genannt wie etwa Sessel, Stühle, Sofas. Unter Autoteilen seien beispielhaft Autositze genannt.

- 5 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Bekleidungsstücke, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßigem Substraten, insbesondere aus erfindungsgemäßigem Leder oder erfindungsgemäßigem Textil. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Möbel, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßigem Leder. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Autoteile, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßigem Leder.
- 10

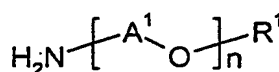
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hilfsmittel, enthaltend

- (a) mindestens ein Oligomer von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken mit einem mittleren Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol,
- 15 (b) mindestens einen Emulgator, der erhältlich ist durch Copolymerisation von
- (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,
- (B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol aufweist,
- 20 (C) mindestens einem α-Olefin mit bis zu 16 C-Atomen, und
- (D) optional mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomer,
- 25 und optional Umsetzung mit

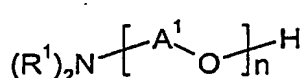
(E) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a, I b, I c oder I d,



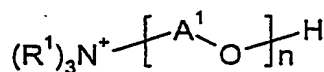
I a



I b



I c



I d

wobei in Formel I a und I d die Variablen wie folgt definiert sind:

A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden

R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,

n eine ganze Zahl von 1 bis 200

und gegebenenfalls anschließendes Kontaktieren mit Wasser.

- 5 Die Variablen sind wie oben stehend definiert. Die Gruppen A¹ können dabei natürlich nur dann verschieden sein, wenn n eine Zahl größer 1 ist oder wenn man verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formel I a und/oder I b einsetzt.

- 10 Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Hilfsmittel lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung faseriger Substrate besonders einfach ausüben. Die Dosierung ist besonders bequem, und die Durchfettung von erfindungsgemäß behandelten faserigen Substraten ist besonders gleichmäßig.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Hilfsmitteln, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt. Man kann das erfindungsgemäße Herstellverfahren so ausüben, dass man Oligomer (a) und Emulgator (b) miteinander vermischt. Wenn man zur Herstellung von (b) Wasser zugesetzt hat, so verbleibt das zugesetzte Wasser vorzugsweise im Emulgator (b), so dass die erfindungsgemäßen Hilfsmittel vorzugsweise in Form wässriger Dispersionen anfallen.

- 20 In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens vermischt man Oligomer (a) und Emulgator (b) miteinander und leitet die Mischung durch einen Homogenisator, beispielsweise einen Spalthomogenisator. Man erhält besonders stabile wässrige Dispersionen, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind.

- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man so viel Wasser zu, dass der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Dispersion von (a) und (b) im Bereich von 30 bis 99,5 Gew.-% Wasser liegt, bezogen auf erfindungsgemäßes Hilfsmittel.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäße Hilfsmittel einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 10, bevorzugt 5 bis 8.

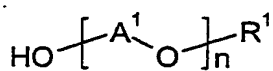
- 35 Natürlich kann man erfindungsgemäßen Hilfsmitteln weitere Stoffe zusetzen, beispielsweise weitere Emulgatoren, vorzugsweise setzt man jedoch erfindungsgemäßen Hilfsmitteln keine weiteren Emulgatoren zu.

- 40 Emulgatoren (b) kann man herstellen durch Copolymerisation, vorzugsweise radikalische Copolymerisation von

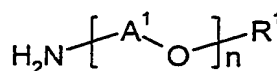
- (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen
- (B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol aufweist,
- (C) mindestens einem α-Olefin mit bis zu 16 C-Atomen, und
- (D) optional mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomer,

und optional Umsetzung mit

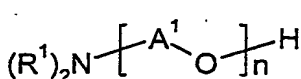
- (E) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a, I b, I c oder I d,



I a



I b



I c



I d

wobei in Formel I a bis I d die Variablen wie folgt definiert sind:

- 15 A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden,
 R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 200

und gegebenenfalls anschließendes Kontaktieren mit Wasser.

20 Zur Darstellung von erfindungsgemäß als Emulgator (b) eingesetzten Substanzen kann man zweckmäßig wie folgt vorgehen.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man durch Copolymerisation von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) Copolymerisate her, die man im Anschluss an die Copolymerisation mit (E) partiell verestern oder amidieren kann und die man erfindungsgemäß als Emulgator (b) einsetzt.

30 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man durch Copolymerisation von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) in Gegenwart von (E) partiell veresterte oder amidierete Copolymerisate her, die man erfindungsgemäß als Emulgator (b) einsetzt.

20

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man Mischungen von verschiedenen Komponenten (E) beispielsweise der Formel I a ein. Insbesondere kann man solche Mischungen an Verbindungen der Formel I a einsetzen, in denen – bezogen jeweils auf die Mischung – mindestens 95 mol-%, bevorzugt mindestens 98 mol-% bis maximal 99,8 mol-% R^1 für C_1 - C_{30} -Alkyl steht und mindestens 0,2 mol-% und maximal 5 mol-%, bevorzugt maximal 2 mol-% für Wasserstoff.

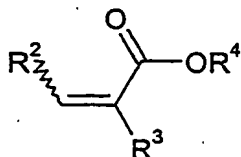
Wünscht man mit Verbindung I d umzusetzen, so kann man Verbindung I c mit Alkylierungsagenzien wie beispielsweise Halogeniden oder Sulfaten der Formel R^1 -Y mit Y gewählt aus Cl, Br und I oder $(R^1)_2SO_4$ umsetzen. Je nach Verwendung des oder der Alkylierungsagenzien erhält man Verbindung I d mit Y, SO_4^{2-} oder $R^1-SO_4^-$ als Gegenion.

Anstatt mit Verbindung I d umzusetzen, kann man im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch mit I c umsetzen und im Anschluss an die Copolymerisation und gegebenenfalls das Kontaktieren mit Wasser mit Alkylierungsmittel umsetzen.

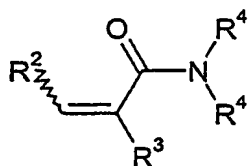
In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen in erfindungsgemäß eingesetzten Emulgatoren (b) einpolymerisierte Dicarbonsäureanhydride (A) partiell oder vollständig in hydrolysierten und gegebenenfalls neutralisierter Form vor.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäß eingesetzte Emulgatoren (b) mindestens ein Comonomer (D) einpolymerisiert, das gewählt wird aus

ethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel II

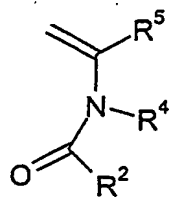


Carbonsäureamiden der Formel III,

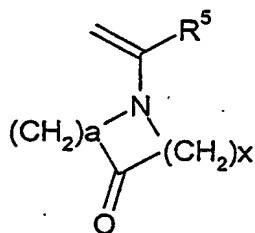


nicht-cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV a oder cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV b

21

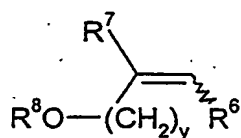


IV a



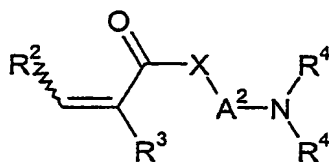
IV b

- 5 C₁-C₂₀-Alkyl-Vinylethern,
N-Vinyl-Derivaten von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen,
 α,β -ungesättigten Nitrilen,
alkoxylierten ungesättigten Ethern der allgemeinen Formel V



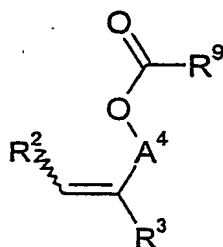
V

- 10 Estern oder Amiden der allgemeinen Formel VI



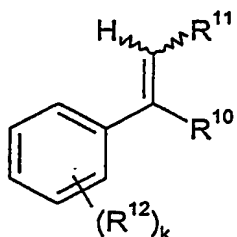
VI

15 ungesättigten Estern der allgemeinen Formel VII



VII

vinylaromatischen Verbindungen der allgemeinen Formel VIII



VIII

Phosphat-, Phosphonat-, Sulfat- und Sulfonatgruppen-haltige Comonomere,

- 5 α -Olefine, linear oder verzweigt, mit 18 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1-Oktadecen, 1-Eicosen, α -C₂₂H₄₄, α -C₂₄H₄₈ und Gemische der vorstehend genannten α -Olefine;

wobei in den allgemeinen Formeln die Variablen wie folgt definiert sind:

- 10 R², R³ gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C₁-C₅-Alkyl und COOR⁴,
R⁴ gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff oder C₁-C₂₂-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt,
R⁵ Wasserstoff oder Methyl,
15 x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6,
y eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1,
a eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6,
R⁶, R⁷ gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C₁-C₁₀-Alkyl,
20 X Sauerstoff oder N-R⁴
R⁸ [A³-O]_n-R⁴,
R⁹ gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C₁-C₁₀-Alkyl,
R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt
25 sind R¹⁰ und R¹¹ jeweils Wasserstoff;
R¹² Methyl oder Ethyl;
k eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 2 bedeutet, bevorzugt gilt k = 0
A², A³ C₂-C₂₀-Alkylen,
30 A⁴ C₁-C₂₀-Alkylen oder eine Einfachbindung

und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betragen die Molverhältnisse von in erfindungsgemäßigem Emulgator (b) einpolymerisierten Comonomeren

- 35 (A) im Bereich von 5 bis 60 mol-%, bevorzugt 10 bis 55 mol-%,
(B) im Bereich von 1 bis 95 mol-%, bevorzugt 5 bis 70 mol-%,
(C) im Bereich von 1 bis 60 mol-%, bevorzugt 10 bis 55 mol-%
(D) im Bereich von 0 bis 70 mol-%, bevorzugt 1 bis 50 mol-%, jeweils bezogen auf Copolymerisat, wobei die Summe aus (A), (B), (C) und (D) 100 mol-% ergibt,
40 und
(E) im Bereich von 0 bis 50 mol-%, bevorzugt 1 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-%, bezogen auf alle Carboxylgruppen des Copolymerisats.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäß als Emulgator (b) verwendete Copolymerisate von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) eine mittlere Molmasse M_w im Bereich von 1000 g/mol bis 50.000 g/mol, bevorzugt 1500 g/mol bis 25.000 g/mol, bestimmt beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie mit Dimethylacetamid als Lösemittel und Polymethylmethacrylat als Standard.

Erfindungsgemäß als Emulgator (b) verwendete Copolymerisate von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) und (E) können betreffend (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) Blockcopolymerisate, alternierende Copolymerisate oder statistische Copolymerisate sein, wobei alternierende Copolymerisate bevorzugt sind.

Die Polydispersität M_w/M_n von erfindungsgemäß als Emulgator (b) verwendeten Copolymerisaten von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) und (E) liegt im Allgemeinen im Bereich von 1,1 bis 20, bevorzugt von 2 bis 10.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäß als Emulgator (b) verwendete Copolymerisate von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) und (E) K-Werte nach Fikentscher im Bereich von 5 bis 100, vorzugsweise 8 bis 30 (gemessen nach H. Fikentscher bei 25 °C in Cyclohexanon und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.-%).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäß verwendete Emulgatoren (b) nicht einpolymerisiertes Comonomer (B) enthalten, beispielsweise in Anteilen von 1 bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Emulgator.

Zur Herstellung von erfindungsgemäß als Emulgator (b) verwendeten Copolymerisaten von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) und (E) geht man aus von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D), die man vorzugsweise radikalisch miteinander copolymerisiert und gegebenenfalls mit (E) umsetzt. Die Umsetzung mit (E) kann, wenn sie gewünscht wird, vor, während und nach der Copolymerisation erfolgen. Während oder vorzugsweise nach der Copolymerisation kann man mit Wasser kontaktieren. Man kann aber zur Herstellung von erfindungsgemäß als Emulgator (b) verwendetem Copolymerisat auch auf das Kontaktieren mit Wasser verzichten.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man zunächst eine radikalische Copolymerisation von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) durch und setzt anschließend mit (E) um.

In einer anderen speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die radikalische Copolymerisation von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) in Gegenwart der gesamten Menge oder Anteilen der einzusetzenden Verbindung (E) durchgeführt.

- 5 In einer anderen speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man zunächst (A) und gegebenenfalls (D) mit (E) um und copolymerisiert anschließend radikalisch mit (B) und (C).

- 10 Wünscht man eine Umsetzung von Copolymerisat aus (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) mit (E) oder eine radikalische Copolymerisation in Gegenwart von (E), dann berechnet man gesamte Menge an (E) so, dass man von einer vollständigen Umsetzung von (E) ausgeht und bis 50 mol-%, bevorzugt 1 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-% (E), bezogen auf alle Carboxylgruppen des Copolymerisats, einsetzt. Unter dem Begriff „alle im Polymerisat enthaltene Carboxylgruppen“ sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung diejenigen Carboxylgruppen aus einpolymerisierten Comonomeren (A) und gegebenenfalls (D) zu verstehen, die als Anhydrid, als C₁-C₄-Alkylester oder als Carbonsäure vorliegen.

- 20 Man startet die radikalische Copolymerisation vorteilhaft durch Initiatoren, beispielsweise Peroxide oder Hydroperoxide. Als Peroxide bzw. Hydroperoxide seien Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxiddicarbonat, beispielhaft genannt. Auch der Einsatz von Redoxinitiatoren ist geeignet, beispielsweise
- 25 Kombinationen aus Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxodisulfat oder einem der vorstehend genannten Peroxide mit einem Reduktionsmittel. Als Reduktionsmittel sind beispielsweise geeignet: Ascorbinsäure, Weinsäure, Fe(II)-Salze wie beispielsweise FeSO₄, Natriumbisulfit, Kaliumbisulfit.

- 30 Geeignete Initiatoren sind außerdem Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril).

- 35 Im allgemeinen wird Initiator in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, berechnet auf die Masse aller Comonomeren, eingesetzt.

- Man kann die Copolymerisation in Anwesenheit oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln und Fällungsmitteln durchführen. Als Lösemittel für die radikalische Copolymerisation kommen polare, gegenüber Säureanhydrid inerte Lösemittel in Betracht wie z.B.
- 40 Aceton, Tetrahydrofuran und Dioxan. Als Fällungsmittel eignen sich beispielsweise Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol und aliphatische Kohlenwasserstoffe.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform arbeitet man ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart von nur geringen Mengen an Lösungsmittel, d.h. 0,1 bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Comonomeren (A), (B), (C) sowie gegebenenfalls (D). Als Lösungsmittel sind unter den Bedingungen der Copolymerisation und der Veresterung beziehungsweise Amidbildung inerte Stoffe zu verstehen, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Cyclohexan, n-Heptan, Isododekan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol als Isomerengemisch, meta-Xylol, ortho-Xylol. Arbeitet man bei der Umsetzung mit (E) ohne sauren Katalysator oder verzichtet man auf die Umsetzung mit (E), so kann man die radikalische Copolymerisation und gegebenenfalls Umsetzung mit (E) auch in Lösungsmitteln, gewählt aus Ketonen wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, oder cyclischen oder nicht-cyclischen Ethern wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Di-n-Butylether durchführen.

15 Die Copolymerisation und gegebenenfalls die Umsetzung mit (E) übt man vorzugsweise unter Ausschluss von Sauerstoff aus, beispielsweise in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom.

20 Für die radikalische Copolymerisation und gegebenenfalls die Umsetzung mit (E) können übliche Apparaturen verwendet werden, z. B. Autoklaven und Kessel.

Die Reihenfolge der Zugabe der Comonomere kann man auf verschiedene Weise vornehmen.

25 In einer Ausführungsform legt man eine Mischung aus (E) und (A) vor und gibt Initiator und gleichzeitig (B), (C) und gegebenenfalls (D) zu. Dabei ist es bevorzugt, (B) und (C) und gegebenenfalls (D) nach Art eines Zulaufverfahrens zuzugeben.

30 In einer anderen Ausführungsform legt man eine Mischung aus (E) und (A) vor und gibt Initiator und gleichzeitig (B) und (C) und gegebenenfalls (D) nach Art eines Zulaufverfahrens zu, wobei Initiator, (B) und (C) und gegebenenfalls (D) jeweils in (E) gelöst sind.

35 In einer anderen Ausführungsform legt man eine Mischung aus (E) und (A) vor und gibt Initiator und (B), (C) und (D) nach Art eines Zulaufverfahrens zu, wobei die Zulaufgeschwindigkeiten von (B), (C) und (D) unterschiedlich gewählt werden.

40 In einer anderen Ausführungsform legt man eine Mischung aus (E) und (A) vor und gibt Initiator und (B), (C) und (D) nach Art eines Zulaufverfahrens zu, wobei die Zulaufgeschwindigkeiten von (B), (C) und (D) gleich gewählt werden.

26

In einer anderen Ausführungsform legt man (A) und gegebenenfalls (D) vor und gibt Initiator und (B) und (C) nach Art eines Zulaufverfahrens zu und setzt anschließend gegebenenfalls mit (E) um.

- 5 In einer anderen Ausführungsform legt man (A) vor und gibt Initiator, (B), (C) und gegebenenfalls (D) nach Art eines Zulaufverfahrens zu und setzt anschließend gegebenenfalls mit (E) um.

- 10 In einer anderen Ausführungsform legt man (B), (C) und gegebenenfalls (D) vor und gibt Initiator und (A) nach Art eines Zulaufverfahrens zu und setzt anschließend gegebenenfalls mit (E) um.

- 15 In einer anderen Ausführungsform legt man (B) und (C) vor und gibt Initiator, (A) und gegebenenfalls (D) nach Art eines Zulaufverfahrens zu und setzt anschließend gegebenenfalls mit (E) um.

- 20 In einer anderen Ausführungsform legt man (B) und gegebenenfalls (D) vor und gibt Initiator, (A) und gegebenenfalls (C) nach Art eines Zulaufverfahrens zu und setzt anschließend gegebenenfalls mit (E) um.

- In einer anderen Ausführungsform legt man (A), (B), (C) und gegebenenfalls (E) vor und gibt Initiator und (D) nach Art eines Zulaufverfahrens zu. (A), (B) und gegebenenfalls (E) können auch in einem Lösungsmittel vorgelegt werden.

- 25 In einer Ausführungsform gibt man während der Zugabe von (B), (C) und gegebenenfalls (D) weiteren Initiator zu.

- 30 In einer Ausführungsform gibt man während der Zugabe von (A) und gegebenenfalls (D) weiteren Initiator zu.

- In einer Ausführungsform liegt die Temperatur für die Copolymerisation von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) im Bereich von 80 bis 300°C, bevorzugt 90 bis 200°C.

- 35 Der Druck liegt beispielsweise im Bereich von 1 bis 15 bar, bevorzugt 1 bis 10 bar.

- 40 Man kann Regler einsetzen, beispielsweise C₁ bis C₄-Aldehyde, Ameisensäure und organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Dodecylmercaptan. Polymerisationsregler werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Comonomeren eingesetzt. Bevorzugt arbeitet man ohne Einsatz von Reglern.

Man kann während der Copolymerisation einen oder mehrere Polymerisationsinhibitoren in geringen Mengen zugeben, beispielsweise Hydrochinonmonomethylether. Polymerisationsinhibitor kann man vorteilhaft mit (B), (C) und gegebenenfalls (D) dosieren. Geeignete Mengen an Polymerisationsinhibitor sind 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, berechnet auf die Masse aller Comonomeren. Die Zugabe von Polymerisationsinhibitor ist insbesondere dann bevorzugt, wenn man die Copolymerisation bei Temperaturen über 80°C durchführt.

Nach Beendigung der Zugabe von (A), (B), (C), gegebenenfalls (D), gegebenenfalls (E) sowie gegebenenfalls Initiator kann man nachreagieren lassen.

Die Dauer der radikalischen Copolymerisation beträgt im Allgemeinen 1 bis 12 Stunden, bevorzugt 2 bis 9 Stunden, besonders bevorzugt 3 bis 6 Stunden.

Die Dauer der Umsetzung mit (E) kann 1 bis 12 Stunden, bevorzugt 2 bis 9 Stunden betragen, besonders bevorzugt 3 bis 6 Stunden.

Führt man die Herstellung von (b) so durch, dass man (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) in Gegenwart der gesamten Menge an (E) copolymerisiert, so ist eine Reaktionsdauer von insgesamt 1 bis 12 Stunden, bevorzugt 2 bis 10 Stunden geeignet, besonders bevorzugt 3 bis 8.

Man kann die Umsetzung mit (E) in Abwesenheit oder auch Anwesenheit von Katalysatoren durchführen, insbesondere sauren Katalysatoren wie z.B. Schwefelsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, n-Dodecylbenzolsulfonsäure, Salzsäure oder sauren Ionenaustauschern.

In einer weiteren Variante des beschriebenen Verfahrens führt man die Umsetzung mit (E) in Anwesenheit eines Schleppmittels durch, das mit bei der Reaktion gegebenenfalls entstehendem Wasser ein Azeotrop bildet.

Im Allgemeinen reagiert unter den Bedingungen der oben beschriebenen Schritte (E) vollständig oder zu einem gewissen Prozentsatz mit den Carboxylgruppen der Anhydride (A) und gegebenenfalls den Carboxylgruppen aus (D). Im Allgemeinen bleiben weniger als 40 mol-% als nicht umgesetztes (E) zurück.

Es ist möglich, durch an sich bekannte Methoden wie beispielsweise Extraktion nicht umgesetztes (E) von nach dem erfindungsgemäßen Herstellverfahren erhältlichen Copolymerisat abzutrennen.

In einer Ausführungsform kann man auf den weiteren Schritt der Abtrennung von nicht abreagiertem (E) von den hergestellten Copolymerisaten verzichten. In dieser Ausführungsform

rungsform setzt man Copolymerisate zusammen mit einem gewissen Prozentsatz an nicht abreagiertem (E) zur Behandlung von faserigen Substraten ein.

5 Durch die oben beschriebene Copolymerisation von (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) erhält man Copolymerisate. Die anfallenden Copolymerisate kann man einer Reinigung nach konventionellen Methoden unterziehen, beispielsweise Umfällen oder extraktiver Entfernung nicht-umgesetzter Monomere. Wenn ein Lösemittel oder Fällungsmittel eingesetzt wurde, so ist es möglich, dieses nach beendeter Copolymerisation zu entfernen, beispielsweise durch Abdestillieren.

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann man wie oben beschrieben hergestelltes Copolymerisat mit Wasser kontaktieren, und zwar berechnet man die Menge an zuge-
setztem Wasser so, dass man erfindungsgemäße Dispersion erhält, die einen Wasser-
gehalt im Bereich von 30 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Hilfsmit-
tel aufweisen.

15

In einer Ausführungsform versetzt man nach der radikalischen Copolymerisation und gegebenenfalls der Umsetzung mit (E) mit Wasser, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann. Beispiele für Brønsted-Säuren
20 sind Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Beispiele für Brønsted-Base sind Alkalimetallhydroxid wie beispielsweise NaOH und KOH, Alkalimetallcarbonat wie beispielsweise Na_2CO_3 und K_2CO_3 , Alkalimetallhydrogencarbonat wie beispielsweise NaHCO_3 und KHCO_3 , Ammoniak, Amine wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Diethylamin, Ethanolamin, N,N-Diethanolamin, N,N,N-
25 Triethanolamin, N-Methylethanolamin. Die Konzentration an Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base beträgt im Allgemeinen 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Wasser und Brønsted-Säure bzw. Wasser und Brønsted-Base.

25

Man kann bereits während der radikalischen Copolymerisation Wasser zusetzen, vor-
zugsweise setzt man jedoch erst gegen Ende der radikalischen Copolymerisation
Wasser zu. Hat man die radikalische Copolymerisation und die Umsetzung mit (E) in
Gegenwart von Lösungsmittels durchgeführt, so ist es bevorzugt, zunächst Lösungs-
mittel zu entfernen, beispielsweise durch Abdestillieren und erst danach mit Wasser zu
kontaktieren.

30

35

Durch das Kontaktieren mit Wasser, das gegebenenfalls Brønsted-Säure oder bevor-
zugt Brønsted-Base enthalten kann, können die im Copolymerisat vorhandenen Car-
bonsäureanhydridgruppen partiell oder vollständig hydrolysiert werden.

40

Nach dem Kontaktieren mit Wasser, das gegebenenfalls Brønsted-Säure oder bevor-
zugt Brønsted-Base enthalten kann, kann man bei Temperaturen im Bereich von 20 bis

120°C, bevorzugt bis 100°C nachreagieren lassen, und zwar für einen Zeitraum von 10 Minuten bis 48 Stunden.

5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man Wasser, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann, bei 50 bis 100 °C vor und gibt nach Art eines Zulaufverfahrens gegebenenfalls auf 50 bis 120 °C erwärmtes Copolymerisat zu.

10 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man Copolymerisat bei 50 bis 120 °C vor und gibt nach Art eines Zulaufverfahrens das gegebenenfalls auf 50 bis 100 °C erwärmte Wasser zu, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man eine Mischung aus Wasser, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base und nicht-ionisches Tensid enthalten kann, bei 50 bis 100 °C vor und gibt nach Art eines Zulaufverfahrens gegebenenfalls auf 50 bis 120 °C erwärmtes Copolymerisat zu. Als nicht-ionische Tenside kommen beispielsweise mehrfach, bevorzugt 3 bis 30-fach alkoxylierte C₁₂-C₃₀-Alkanole in Frage.

20 In einer weiteren Ausführungsform legt man Copolymerisat bei 50 bis 120 °C vor und gibt nach Art eines Zulaufverfahrens die gegebenenfalls auf 50 bis 100 °C erwärmte Mischung aus Wasser zu, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base und nichtionisches Tensid enthalten kann, Als nicht-ionisches Tensid
25 kommt beispielsweise mehrfach, bevorzugt 3 bis 30-fach alkoxyliertes C₁₂-C₃₀-Alkanol in Frage.

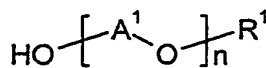
30 Die oben beschriebenen Copolymerisate fallen üblicherweise in Form von wässrigen Dispersionen oder wässrigen Lösungen oder in Masse an. Wässrige Dispersionen und Lösungen von oben beschriebenen Copolymerisaten sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Aus erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen und Lösungen lassen sich erfindungsgemäße Copolymerisate durch dem Fachmann an sich bekannte Methoden isolieren, beispielsweise durch Verdampfen von Wasser oder durch Sprühtrocknen.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Copolymerisate, erhältlich durch Copolymerisation von

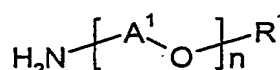
40 (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,

- (B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol aufweist,
- (C) mindestens einem α-Olefin mit bis zu 16 C-Atomen, und
- 5 (D) optional mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomer, und optional Umsetzung mit

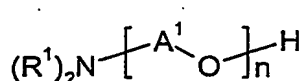
(E) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a, I b, I c oder I d



I a



I b



I c



I d

und gegebenenfalls anschließendes Kontaktieren mit Wasser,

wobei in den Formeln I bis I d die Variablen wie folgt definiert sind:

- 15 A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden
- R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,
- n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

Besonders bevorzugt ist in erfindungsgemäßen Copolymerisaten mindestens ein Comonomer (C) gewählt aus Isobuten, Diisobuten und 1-Dodecen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betragen die Molverhältnisse von in erfindungsgemäßem Copolymerisat einpolymerisierten Comonomeren

- (A) im Bereich von 5 bis 60 mol-%, bevorzugt 10 bis 55 mol-%,
- 25 (B) im Bereich von 1 bis 95 mol-%, bevorzugt 5 bis 70 mol-% und
- (C) im Bereich von 1 bis 60 mol-%, bevorzugt 5 bis 55 mol-% und
- (D) im Bereich von 1 bis 70 mol-%, bevorzugt 1 bis 50 mol-%, jeweils bezogen auf Copolymerisat, wobei die Summe aus (A), (B), (C) und (D) 100 mol-% ergibt, und
- 30 (E) im Bereich von 0 bis 50 mol-%, bevorzugt 1 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-%, bezogen auf alle Carboxylgruppen des erfindungsgemäßen Copolymerisats.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

1. Synthesevorschrift für Copolymerisation und partielle Veresterung

5 Alle Reaktionen wurden – wenn nicht anders angegeben – unter einer Atmosphäre von Stickstoff durchgeführt.

Die K-Werte der erfindungsgemäßen Copolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58-64 und 761-774 (1932) in Cyclohexanon bei 25 °C und einer Polymerkonzentration von 2 Gew.-% bestimmt.

10

Herstellvorschrift

206 g Polyisobuten mit einem Molekulargewicht M_n von 550 g/mol und 185 g Diisobuten (Gemisch aus 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten) in einem Molverhältnis von 80 : 20, bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie) wurden in einem 4-l-Kessel vorgelegt und im schwachen Stickstoffstrom auf 110°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur von 110°C wurde innerhalb von 5 Stunden 184 g Maleinsäureanhydrid in flüssiger Form als Schmelze von ca. 70 °C und innerhalb von 5,5 Stunden 5,5 g Tert.-Butylperoctoat, gelöst in 25 g Diisobuten (Gemisch aus 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten) zudosiert. Anschließend wurde eine Stunde bei 120 °C nacherhitzt. Danach erhöhte man die Temperatur auf 160°C und destillierte nicht umgesetztes Diisobuten ab.

25 Die resultierende Reaktionsmischung wurde auf 90 °C abgekühlt und gleichzeitig mit 2400 g Wasser und 140 g 50 Gew.-% wässriger Natronlauge versetzt. Anschließend wurde 4 Stunden bei 90°C gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt erfindungsgemäßen Emulgator (b1) in Form einer wässrigen Dispersion, die einen pH-Wert von 6,5 und einen Wassergehalt von 80 Gew.-% aufwies. Der K-Wert betrug 14,7.

30

2. Herstellung von erfindungsgemäßen Hilfsmitteln

35 Man verarbeitete Emulgator (b1) zu erfindungsgemäßigem Hilfsmittel H1 weiter, indem man 90 g Polyisobuten mit einem Molekulargewicht M_n von 550 g/mol mit 10 g der oben beschriebenen Dispersion von Emulgator (b1) durch Verrühren in einem Becherglas vermischte.

40 Man verarbeitete Emulgator (b1) zu erfindungsgemäßigem Hilfsmittel H2 weiter, indem man 90 g Polyisobuten mit einem Molekulargewicht M_n von 1000 g/mol mit 10 g der oben beschriebenen Dispersion von Emulgator (b1) durch Verrühren in einem Becherglas vermischte.

Man erhielt die erfindungsgemäßen Hilfsmittel H1 und H2.

3. Herstellung von Leder

5

3.1. Erfindungsgemäße Verwendung von Hilfsmittel H1 bei der Herstellung von Leder und Vergleichsbeispiele

10

Vorbemerkung: Gew.-% beziehen sich auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben.

15

100 Gewichtsteile Chrom-gegerbtes Rindleder der Falzstärke 1,8 bis 2,0 mm wurden in einem drehbaren Fass mit strömungsbrechenden Einbauten bei 30 °C mit 100 Gew.-% Wasser und 2 Gew.-% eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-

Kondensationsprodukts, hergestellt nach US 5,186,846, Beispiel „Dispergiermittel 1“, über einen Zeitraum von 45 Minuten gewalkt. Anschließend wurde die Flotte abgelassen und das Leder mit 200 Gew.-% Wasser gewaschen.

20

Zusammen mit 100 Gew.-% Wasser wurden 3 Gew.-% erfindungsgemäßes Hilfsmittel H1 dosiert und gewalkt. Nach einer Walkzeit von 30 Minuten (30°C) bei 10 Umdrehungen/min wurde eine Probe der Flotte gezogen und danach noch 7 Gew.-% Sulfon-gerbstoff aus EP-B 0 459 168, Beispiel K1 zugesetzt und weitere 45 Minuten bei 10 Umdrehungen/min im Fass gewalkt. Danach wurden 3 Gew.-% Vegetabilgerbstoff Mimosa®, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, zugesetzt und über 40 Minuten gewalkt. Danach wurden 2 Gew.-% eines braunen Farbstoffgemischs zugesetzt, das wie folgt zusammengesetzt war:

25

70 Gewichtsteile Farbstoff aus EP-B 0 970 148, Beispiel 2.18,
30 Gewichtsteile Acid Brown 75 (Eisenkomplex), Colour Index 1.7.16.

30

Nach 40 Minuten weiteren Walkens wurde mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,6 bis 3,8 abgesäuert. Nach weiteren 20 Minuten wurde die Flotte abgelassen und mit 200 % Gew.-Wasser gewaschen. Das gewaschene Leder wurde abgewelkt, getrocknet und gestollt und nach den in Tabelle 2 festgelegten Prüfkriterien beurteilt.

35

3.2 Erfindungsgemäße Verwendung von Hilfsmittel H2

Beispiel 3.1 wurde wiederholt, jedoch verwendete man anstelle des erfindungsgemäßen Hilfsmittels H1 das erfindungsgemäße Hilfsmittel H2.

3.3 Vergleichsbeispiel V3 und V4

Man verfuhr wie oben, verwendete aber anstelle des erfindungsgemäßen Hilfsmittels H1 ein gemäß Tabelle 1 hergestelltes Vergleichshilfsmittel.

Tabelle 1: Zusammensetzung von erfindungsgemäßen Hilfsmitteln H1 und H2 und Vergleichshilfsmitteln VH3 und VH4

Hilfsmittel	Oligomer (a)	Emulgator (b)	Wassergehalt [Gew.-%]
H1	Polyisobuten mit $M_n = 550$ g/mol	(b1)	80
H2	Polyisobuten mit $M_n = 1000$ g/mol	(b1)	80
VH3	Polyisobuten mit $M_n = 1000$ g/mol	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$	80
VH4	Polyisobuten mit $M_n = 550$ g/mol	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$	80

Der Wassergehalt ist jeweils auf die Gesamtmasse an Hilfsmittel bzw. Vergleichshilfsmittel bezogen.

Die Stabilität der Emulsion (Flotte) wurde nach einer Standzeit von 90 Minuten mit Noten von 1 bis 5 bewertet.

Griff der Oberfläche, Morphologie der Fleischseite, Weichheit, Färbung und Penetration wurden durch Probandenteams nach Noten von 1 bis 5 bewertet.

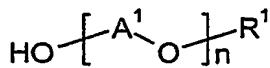
Tabelle 2: Ergebnis der Behandlung von Halbfabrikaten: anwendungstechnische Prüfung

Nr.	Stabilität Emulsion	Griff Oberfläche	Morphologie Fleischseite	Penetration	Weichheit	Färbung (Egalität)
1	1	trocken	fein, trocken	1,5	2	2
2	1	Leicht bremsend	fein, trocken	2	1	2
V3	5	sehr schmalzig	kompakt, schmalzig	4	4	3,5
V4	4	schmalzig	kompakt, schmalzig	3,5	3,5	3

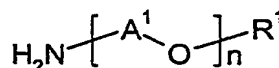
Zusammenfassung

Verfahren zur Behandlung von faserigen Substraten

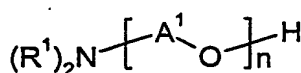
- 5 Verfahren zur Behandlung von faserigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man sie behandelt mit
- (a) mindestens einem Oligomer von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken mit einem mittleren Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol,
- 10 (b) mindestens einem Emulgator, der erhältlich ist durch Copolymerisation von
- (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,
- (B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n bis zu 1200 g/mol aufweist,
- 15 (C) mindestens einem α-Olefin mit bis zu 16 C-Atomen, und
- (D) optional mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomer,
- und optional Umsetzung mit
- 20 (E) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a, I b, I c oder I d,



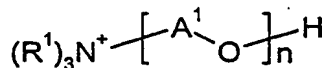
I a



I b



I c



I d

und gegebenenfalls anschließendes Kontaktieren mit Wasser,

- 25 wobei in den Formeln I a bis I d die Variablen wie folgt definiert sind:

A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden

R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,

n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.